

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Hiroki MAEDA et al.

Serial No.: 09/477,725

Filed: January 5, 2000

For: INFORMATION RECORDING MEDIUM



CLAIM FOR PRIORITY

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following country is hereby requested for the above-identified application and the priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed:

Japanese Patent Appln. No. 11-002955 filed January 8, 1999.

In support of this claim, a certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. 119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of this document.

Respectfully submitted,

PARKHURST & WENDEL, L.L.P.

Roger W. Parkhurst

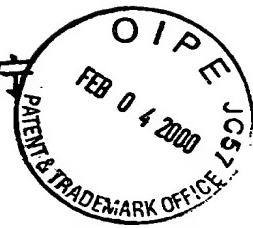
Roger W. Parkhurst
Registration No. 25,177

February 4, 2000
Date

RWP/jck

Attorney Docket No. DAIN:540
PARKHURST & WENDEL, L.L.P.
1421 Prince Street, Suite 210
Alexandria, Virginia 22314-2805
Telephone: (703) 739-0220

日本特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1999年 1月 8日

出願番号
Application Number:

平成11年特許願第002955号

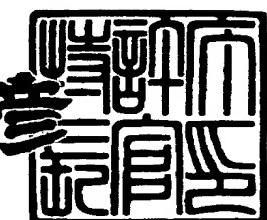
出願人
Applicant(s):

大日本印刷株式会社

2000年 1月 14日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特平11-3094200

【書類名】 特許願
 【整理番号】 11836301
 【提出日】 平成11年 1月 8日
 【あて先】 特許庁長官殿
 【国際特許分類】 G02F
 【発明の名称】 情報記録媒体
 【請求項の数】 12
 【発明者】
 【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
 【氏名】 前田 博己
 【発明者】
 【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
 【氏名】 古後 恒子
 【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県横浜市緑区上山町541-5
 【氏名】 半那 純一
 【特許出願人】
 【識別番号】 000002897
 【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
 【氏名又は名称】 大日本印刷株式会社
 【代理人】
 【識別番号】 100064285
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 佐藤 一雄
 【選任した代理人】
 【識別番号】 100069523
 【弁理士】

【氏名又は名称】 前 島 旭

【選任した代理人】

【識別番号】 100067079

【弁理士】

【氏名又は名称】 小 野 寺 捷 洋

【選任した代理人】

【識別番号】 100091487

【弁理士】

【氏名又は名称】 中 村 行 孝

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 004444

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 情報記録媒体

【特許請求の範囲】

【請求項1】

一対の電極と、前記電極間の空隙に充填された液晶材料とを具備してなる情報記録媒体であって、

前記液晶材料が、該液晶材料の複数の安定な液晶相間での相転移および／または相転移の履歴に応じてその電荷輸送特性が変化する特性を有することを特徴とする、情報記録媒体。

【請求項2】

前記液晶材料の相転移が、該液晶材料の温度変化によって生ずる、請求項1に記載の情報記録媒体。

【請求項3】

情報の記録を熱エネルギーの印加によって行う、請求項1に記載の情報記録媒体。

【請求項4】

情報の読み出しきを、情報記録部に付与された光によって生じる光電流値の測定により行う、請求項1に記載の情報記録媒体。

【請求項5】

前記一対の電極の少なくとも一方の電極が光透過性である、請求項1に記載の情報記録媒体。

【請求項6】

前記液晶材料の少なくとも初期状態のドメインのサイズよりも前記電極間の空隙の厚さの方が大きい、請求項1に記載の情報記録媒体。

【請求項7】

前記情報記録のための熱エネルギーを与える手段が、サーマルヘッドまたはレーザービームである、請求項1に記載の情報記録媒体。

【請求項8】

前記液晶材料が液晶性電荷輸送材料からなり、情報記録のためのバックグラウ

ンドが、前記液晶性電荷輸送材料の初期状態における多結晶性の構造欠陥に起因する電荷輸送特性の阻害された状態からなり。

さらに、熱エネルギーの印加によって前記バックグラウンドに生じた相転移によって情報記録を行うようにした、請求項1に記載の情報記録媒体。

【請求項9】

印加する熱エネルギーのレベルに応じた2以上の電荷輸送特性が特定の液晶相において発現され得る、請求項1に記載の情報記録媒体。

【請求項10】

前記一対の電極が、基板上に設けられてなる、請求項1に記載の情報記録媒体

【請求項11】

前記一対の電極間の厚さが、下記の不等式(A)および(B)の条件：

(液晶材料の励起光波長における浸透深さ) < (一対の電極間の厚さ) (A)

(一対の電極間の厚さ) < (光電流の読み取りが可能な電界強度を呈することができる厚さ) (B)

の双方を満足する、請求項1に記載の情報記録媒体。

【請求項12】

前記液晶材料のドメインサイズが電極間の空隙の厚さよりも小さい、請求項1に記載の情報記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、情報記録媒体に関するものであり、特に液晶材料が有する特定の電荷輸送特性の安定的な変化を利用した情報記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、磁気記録媒体、感熱記録媒体、光学的記録媒体など種々の情報記録媒体が開発され実用化されている。本発明者らは、従来から、液晶材料が具備する光

学的、物理化学的ないし電気的特性についての研究を進めており、これまでに特定の液晶系が有する電荷輸送特性に着目した液晶性電荷輸送材料を提案している（たとえば、特願平10-76820号）。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、液晶材料の電荷輸送特性が複数の相転移相間において安定的に変化する性質に着目してなされたものであり、熱エネルギーの印加によって情報記録し、情報記録部に付与された光によって生じる光電流値の検知により情報読み出しを行い、しかも多値的情報記録ないしアナログ的情報記録が可能な新しい情報記録媒体を提供することを目的とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】

上記の課題を解決するために、本発明による情報記録媒体は、一対の電極と、前記電極間の空隙に充填された液晶材料とを具備してなる情報記録媒体であって、前記液晶材料が、該液晶材料の複数の安定な液晶相間での相転移または（および）相転移の履歴に応じてその電荷輸送特性が変化する特性を有することを特徴とするものである。

【0005】

本発明においては、上記の液晶材料の相転移は、該液晶材料の温度変化によって生ずる。この相転移は可逆的であり、変化した各液晶相のドメイン構造は安定である。

【0006】

また、本発明の情報記録媒体においては、情報の記録は熱エネルギーの印加によって行われ得るし、このようにして記録された情報の読み出しは、情報記録部に付与された光によって生じる光電流値の測定により行うことができる。

【0007】

このように、本発明による情報記録媒体においては、液晶材料の複数の安定な液晶相間での相転移または（および）相転移の履歴に応じてその電荷輸送特性が変化する特性を巧妙に利用しているので、单一の液晶材料層でありながら、2ま

たはそれ以上の複数の相転移相間での相変化に応じた情報記録ならびに熱エネルギーのレベルに応じた情報記録が可能となる。したがって、2値的なディジタル情報の他に多値情報ないしアナログ情報の記録が可能となる。

【0008】

さらに、本発明においては、特定の空隙が設けられた電極間に液晶材料を充填するだけで媒体ないし素子を構成することができるので、製造が簡便である点においても有利である。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明による情報記録媒体は、図1にその一実施態様が示されているように、一対の基板1aおよび1b上に設けた電極2aおよび2bの間にスペーサ4を介して形成された空隙に液晶材料3が充填されることによって構成されている。この液晶材料は、該液晶材料の複数の安定な液晶相間での相転移に応じてその電荷輸送特性が変化する特性を有する。

【0010】

基板1aおよび1bは、少なくともいずれか一方がガラス等の光透過性材料からなることが望ましいが、その材質については特に限定されない。基板上に設けられる電極としては、ITO(インジウム錫オキサイド)等の透明電極が好ましく用いられ得る。これらの情報記録媒体のセルを構成する一対の基板は、接着剤等の固定手段によりスペーサ4を介して接合一体化され、形成された空隙に液晶材料が充填される。

【0011】

液晶材料としては、両極性光伝導性液晶が好ましく用いられ、具体的には、棒状液晶系、たとえば、2-(4'-オクチルフェニル)-6-ドデシルオキシナフタレン(「8-PNP-O12」と略称される)、2-(4'-オクチルフェニル)-6-ブチルオキシナフタレン(「8-PNP-O4」と略称される)、10-PNP-O9などのフェニルナフタレン系液晶、および2-4'-ヘプチルオキシ-4'-オクチルビフェニル(「60-BP-8」と略称される)、などのビフェニル系液晶が好ましく用いられ得る。

【0012】

また、単極性の光導電性液晶であっても、励起光を照射する電極に印加する電圧の極性を選択することで好ましく用いることが可能であり、具体的には、(2-(4'-ヘプチルオキシフェニル)-6-ドデシルチオベンゾチアゾール(「70-PBT-S12」と略称される)、4-ヘプチルオキシ-4'-ドデシルビフェニル(「70-BP-CO-11」と略称される)、4-ヘキシリオキシ-4'-ブタノイルビフェニル(「60-BP-CO-4」と略称される)などの末端にカルボニルとアルコキシを有するビフェニル系液晶などのフェニルベンゾチアゾール系液晶が好ましく用いられ得る。

【0013】

たとえば、上記の8-PNP-O12は、Cryst. -79°C - SmB - 101°C - SmA - 121°C - Iso. の相転移挙動を示す。低温度側のSmB相では、電子、正孔とも $1.6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の移動度を示し、高温度側のSmA相においても $2.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の移動度を示す。

【0014】

ここで興味深いことは、上述した特定の液晶材料は、2以上の複数の安定な液晶相間での温度変化によって生じた相転移に応じてその電荷輸送特性が変化する特性を有するということである。さらにここで重要なことは、通常の結晶相においては多結晶性の構造欠陥がトラップとしてふるまうため電荷輸送特性は著しく阻害されるが、本願発明においては、生じる液晶相の特定のポリドメイン構造によっては電荷輸送特性は阻害されないとということである。

【0015】

そして、上述したような予想外の有利な特性は、電極間の空隙の厚さと液晶材料の初期状態のドメインサイズとを特定の関係に制御することによって一層効果的に発現させることができる、ということである。

【0016】

すなわち、本発明の好ましい態様においては、液晶材料の少なくとも初期状態のドメインのサイズよりも電極間の空隙の距離の方が大きいものであることが望ましい。より具体的には、一対の電極間の厚さが、下記の不等式(A)および(

B) の条件：

(液晶材料の励起光波長における浸透深さ) < (一对の電極間の厚さ) (A)

(一对の電極間の厚さ) < (光電流の読み取りが可能な電界強度を呈するこ
とが可能な厚さ) (B)

の双方を満足することが望ましい。

【0017】

たとえば、上記の8-PNP-O12を液晶材料として用いる場合においては
、電極間の距離は、1.5~150 μmの範囲が適当であり、さらに好ましくは
5.0~50.0 μmの範囲である。

【0018】

本発明においては、上記の液晶材料の相転移は、当該液晶材料の温度変化によ
って生ずる。具体的には、サーマルヘッドやレーザビーム等の熱エネルギーの印
加手段によって相転移ないし相転移によるドメイン構造の変化を生じさせること
が可能である。また、このような熱エネルギー印加手段を用いることにより高密
度の情報記録を行うことが可能となる。

【0019】

たとえば、図1の情報記録媒体において、基板のいずれかの側からレーザビー
ムを照射することによって、セルの全面または一部に熱エネルギーが与えられて
液晶材料層に与えられた熱エネルギーに応じた相転移ないし相転移によるドメイ
ン構造の変化が生じ、この転移相に応じて電荷輸送特性が変化する。この転移相
におけるドメイン構造は同一部位に等方相に転移する程度の熱エネルギーが印加
されない限り安定であり、これにより固有の情報が記録されることとなる。

【0020】

一方、情報記録部に光(たとえばトリガーとしてのパルス光)を照射すること
によって注入された電荷による光電流の大きさは、照射箇所の電荷輸送特性によ
って決まるので、その量を電流値として電極から検知することによって情報の読
み出しを行うことができる。

【0021】

また、情報の記録においては、印加する熱エネルギーのレベルを変化させ、このエネルギー レベルに応じて2相の中間的な電荷輸送特性を発現させることによって、2値的なデジタル情報の他に多値情報ないしアナログ的な情報記録が可能となる。

【0022】

さらに、本発明においては、情報記録のためのバックグラウンドが、液晶性電荷輸送材料の初期状態における多結晶性の構造欠陥に起因する電荷輸送特性の阻害された状態からなり、さらに、熱エネルギーの印加によって上記バックグラウンドに生じた相転移によって情報記録を行うようにすることもできる。

【0023】

【実施例】

以下、本発明を実際の製造例に基づいて説明する。

製造例

透明電極としてITOを設けたガラス基板を、ポリイミドのシートをスペーサとして用いてギャップ $150\mu m$ で対向させ、熱硬化性樹脂によって両基板間隔を固定したサンドイッチセルに液晶性電荷輸送材料(8-PNP-O12)を等方相($150^{\circ}C$)にて毛細管現象を利用して注入した。この液晶材料においては、通常必要とされている分子の配向処理は特に必要とされず、用いた材料分子の長軸方向がガラス基板と水平に配向する特性を有し、本製造例においてはこの性質を利用している。

【0024】

$10^{\circ}C/min$ もしくはこれより遅い冷却速度においては、8-PNP-O12をはじめとする棒状分子からなる液晶材料の分子はスマクティック相構造の形成に伴って通常は基板と長軸が水平になるように並ぼうとする。スマクティックA相においては長軸周りの異方性がないので、冷却時の相転移ではセルの厚み方向と基板と平行な方向で層構造が等方的に成長しやすい。分子長軸方向が配向制御によって特定方向に規制されない場合、同時多発的に発生した相構造の成長核(ドメインの源)内での分子長軸方向は初期においてはランダムで、小さなドメ

イン同士が成長時に接触すると、より安定なドメインに他方が吸収される形で成長を続け、やがて隣接したドメイン双方の配向方向が異なっていても基板壁面等の影響で総合して安定となる状態に落着くことが観察された。また、予想外のことには、この際に形成されるドメイン境界が電荷輸送特性を阻害しないという現象が認められた。一般にセルギャップが大きくなるほどドメインのサイズは大きくなる傾向にあるが、それらの電荷輸送性はドメインサイズによらず一定となることが認められた。

【0025】

また、本実施例においては、当該セルをアルミ板よりなる2枚の放熱板で挟み込むことにより、液晶材料が等方相にある状態から、結晶相に到達する速度(5秒程度)で冷却されることによって、セルギャップよりも小さなドメインからなるポリイドメイン構造を、当該液晶材料が示すすべての液晶相(SmA相及びSmB相)において得られることが認められた。

【0026】

液晶相におけるドメイン構造の基本的な形状は、ひとたび形成されると再び等方相まで昇温するまで安定的に保持される。本実施例においては、等方相から液晶相へ至るまでの冷却速度が、微細なドメインサイズが安定に存在できるか否かを決定する主な因子となっているものと推察される。

【0027】

上記の手順で得た、セルギャップより微細なドメインで占められたセルの電荷輸送特性を測定するためにTOF(Time-of-Flight)法を用いた。このTOF法は、試料中に生成させたキャリアが対向電極まで走行するために要する時間をパルス光照射によって観測される過渡光電流波形から調べ、これによりキャリア移動度を求める方法である。励起光には窒素レーザーのパルス光(パルス幅600 psec、波長337nm、出力40μJ)を用い、ホットステージ上に固定した試料に直流電圧(最大500V)を印加して実施した。

【0028】

その結果、電流値の変曲点が現れる時点から電荷輸送特性(電荷の移動度)が与えられることが認められた。

【0029】

初期状態：室温（結晶相）から SmB 相を示す温度（90℃）に昇温した際にはこの材料が本来有する良好な電荷輸送特性（ $\sim 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V s}$ ）を示す過渡電流は観測されない。これは結晶相における、電荷輸送特性を著しく阻害する構造障壁が、結晶相と隣接する相に相転移させた際に残存する効果が、ポリドメインのサイズをセルギャップより小さくしたことによって強調された結果によるものと考えられる。（相としては液晶相でありながら事実上多結晶としての性質を付与した状態）。この状態を便宜上オフ状態と呼ぶ。（用途によってはこの状態をオン状態としてもよい）。

【0030】

書き換え処理（1）：オフ状態にあるセル全体を SmA 相を示す温度（110℃）まで昇温してから再び昇温して SmB 相に戻すと、この材料の電荷輸送を反映する過渡電流が観測された。いったん結晶性の低い相に相転移させることで、オフ状態において付与されていた多結晶性の電荷輸送トラップが消滅することによるものと考えられる。

【0031】

同様の効果は、SmB 相に保たれたセル面のうち、電極部位の一部をサーマルヘッド（ヘッドの温度を等方相との相転移温度 118℃以下に留める必要あり。実施例においては 110℃とした）で 15 秒間だけ加熱し、放置して加熱部位を 90℃に戻すことによっても得られた。電極上の任意の箇所、領域を加熱することで、その部位をオフ状態のままの部位と異なる電荷輸送特性に書き換えが可能であることが示された。

【0032】

この際、書き込みを行なう領域は電極領域単位である必要はない。すなわち、少なくとも一対の対向電極内で任意の領域を選択的に書き換えることによって、書き込まれた情報を電荷輸送性、電流値によって読み出すことが可能である。

【0033】

書き換え手段としてはこの他にも適切な出力のレーザービーム照射による加熱

処理も可能である。

【0034】

書き換え処理（2）：オフ状態にあるセルもしくは上記の書き込みがなされた領域を、等方相を示す温度（130°C）まで加熱し、S mB相まで10°C/mi nの速度で冷却することにより、オフ状態と異なる、セルギャップより大きなドメインサイズの領域が得られた。セル全体およびヘッド温度150°Cのサーマルヘッドを用いた選択的なドメインサイズの書き換えの両方について実施した。この書き込みにより、上述した書き込み（1）の場合よりも更に明確な電荷輸送特性の書き換えが確認された。

【0035】

上述した書き換え（1）においては、過渡電流波形の減衰速度（生成されたキャリアが媒質中でトラップされる状況を反映する）が書き換え（2）の電流波形のそれと同一であることから、良好な電荷輸送特性が得られているが、読み出しの光励起が微細なドメインによって散乱されることにより、電荷注入が十分に行なわれていないために過渡電流値が小さいものと考えられる。書き換え（2）は等方相への相転移によりドメイン構造を変化させたことで、このセル構成における電荷注入を制限する要素を消滅させた場合に相当する。

【0036】

更に、サーマルヘッド書き込み、レーザー書き込みのいずれにおいても、書き込み熱エネルギーの大きさを連続的に変化させることにより、相転移によるドメイン構造の変化量を制御することができる。したがって、出力情報としての電荷輸送特性、電流値における中間調制御が可能となる。

【0037】

【発明の効果】

上記実施例の結果からも明らかなように、本発明によれば、熱エネルギーの印加によって情報記録し、情報記録部に付与された光によって生じる光电流値の検知により情報読み出しを行い、しかも多値的情報記録ないしアナログ的情報記録が可能な新しい情報記録媒体が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の一実施態様に係る情報記録媒体の構成を示す断面図。

【符号の説明】

1a、1b 基板

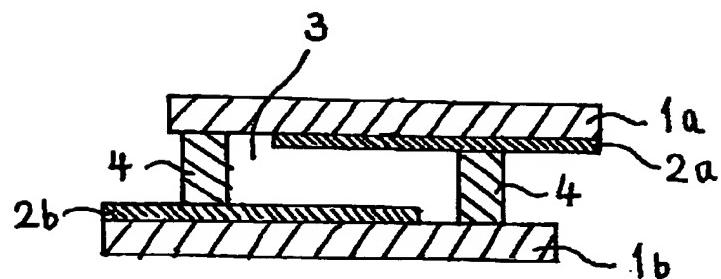
2a、2b 電極

3 液晶材料

4 スペーサ

【書類名】 図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 熱エネルギーの印加によって情報記録し、情報記録部に付与された光によって生じる光電流値の検知により情報読み出しを行い、しかも多値的情報記録ないしアナログ的情報記録が可能な新しい情報記録媒体を提供すること。

【解決手段】 一対の電極と、前記電極間の空隙に充填された液晶材料とを具備してなる情報記録媒体であって、前記液晶材料が、該液晶材料の複数の安定な液晶相間での相転移または（および）相転移の履歴に応じてその電荷輸送特性が変化する特性を有することを特徴とする、情報記録媒体。

【選択図】 図1

出願人履歴情報

識別番号 [000002897]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
氏 名 大日本印刷株式会社